

Title	9. Raman散乱によるNH ₄ H ₂ AsO ₄ の相転移の研究(北海道大学理学部物理学教室,修士論文題目・アブストラクト(1986年度))
Author(s)	林, 芳昌
Citation	物性研究 (1987), 48(4): 430-433
Issue Date	1987-07-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/92587
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

$$T_K = T_F \exp(-1/|J|\rho) \quad (J < 0)$$

T_F はフェルミ温度, J は s-f 交換相互作用の強さ, ρ はフェルミ面の状態密度である。したがって, 圧力を加えることで $|J|\rho$ が増加すると仮定した時, 上記式より, T_K は上昇する。このことは先程の T_m^{\max} の上昇と定性的に一致する。

$\text{Ce}(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$ ($x = 0, 0.2, 0.9$) について X 線回折法によって得られた体積 V/V_0 の圧力変化を図 6 に示す。圧力に対し体積は測定誤差範囲内で滑らかに減少し, 相転移と思われる体積のとびは観測されなかった。

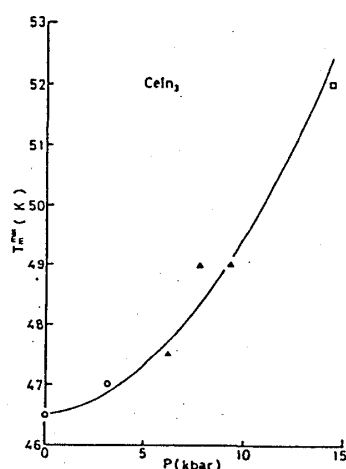


図 5

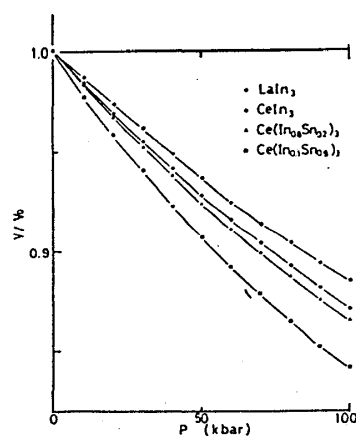


図 6

References

- 1) J. Sakurai et al. : Solid State Commun. 50(1984)71
- 2) R. A. Elenbaas et al. : J. Magn. Magn. Mat. 15-18(1980)979

9. Raman 散乱による $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ の相転移の研究

林 芳 昌

1 序 論

典型的な水素結合型強誘電体 KH_2PO_4 (KDP) と常誘電相と同じ結晶構造を有する反強誘電体の研究として, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (ADA) 内の AsO_4^{3-} の内部振動スペクトルを相転移点

($T_N = 57^\circ\text{C}$) に近い常誘電相と反強誘電相で、Raman 散乱により測定した。近年の KDP に関する種々の実験、さらに、内部振動 mode の Raman 散乱測定による PO_4^{3-} の site symmetry の研究¹⁾から、KDP の相転移の機構が H_2PO_4^- の order-disorder 型であることがほぼ確立したと思われる。この KDP の研究と同じ考えで、 AsO_4^{3-} の内部振動 mode のスペクトルから site symmetry を決定し、ADP 型反強誘電体の相転移の機構を考察した。

2 実験方法

単結晶は、pH 値を 6.5 ~ 7.0 にした飽和水溶液に種子結晶を入れ、温度降下法と蒸発法の 2 通りで育成した。反強誘電相で結晶にひびが入ってしまうが、1 mm 程度の薄い板状結晶ではひびが入っても透明で大きな部分（約 4 ~ 9 mm²）が残る。この部分から Raman 散乱を観測した。

3 結 果

(1) 図1と図2は、それぞれ反強誘電相と常誘電相での各散乱 geometryで観測されるスペ

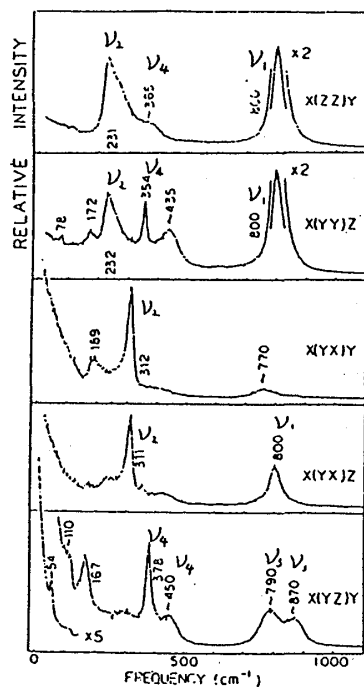


图 1

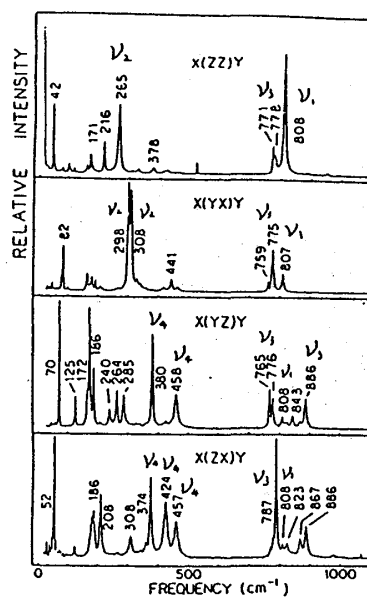


图 2

クトルである。観測されている内部振動 mode を各散乱 geometry 毎にまとめたのが、表 1 の右の 2 行である。この表には群論から導かれる site symmetry と各散乱 geometry で観測される内部振動 mode との関係もまとめてある。この表から局所的 site symmetry は反強誘電相で C_1 、 T_N 直上の常誘電相で C_2 と結論づけられる (図 3)。

表 1

geometry	$H_2AsO_4^-$				
	S_4	C_4	C_2	A FE	P E
$x(zz)$	$\nu_1 \nu_2^A$			$\nu_1 - \nu_4$	$\nu_1 \nu_2 \nu_4$
$x(yz)$	$\nu_2^B \nu_3 \nu_4$	$\nu_1 - \nu_4$	$\nu_1 - \nu_4$	$\nu_1 - \nu_4$	$\nu_1 \nu_2 \nu_4$
$x(yz)z$				$\nu_1 - \nu_4$	$\nu_1 \nu_2 \nu_4$
$x(zz)z$	$\nu_3 \nu_4$	$\nu_3 \nu_4$		$\nu_1 - \nu_4$	$\nu_3 \nu_4$
site symmetry (asf)				C_1	C_1

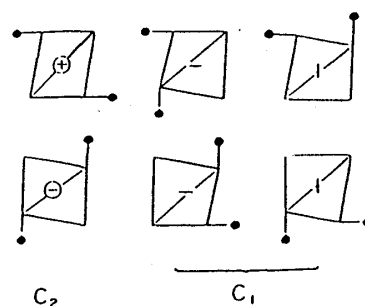


図 3

(2) 図4は $x(yz)y$ の反強誘電相のスペクトルの温度変化で、温度降下とともに C_1 の証拠となる ν_1, ν_2 の line 幅の減少と強度の増大が、観測されている。

図5は $x(zz)y$ の反強誘電相のスペクトルの温度変化である。750 cm^{-1} ~ 850 cm^{-1} の領域のスペクトルを解析した結果得られた各 mode の line 幅の温度依存性を図6に示す。この図から温度降下に対し、特に ν_1 の line 幅の反強誘電相における温度変化が、常誘電相に比して急激に減少することが見られる。

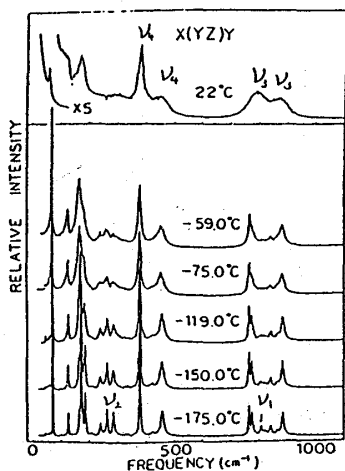


図 4

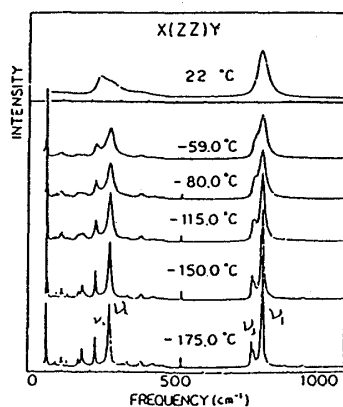


図 5

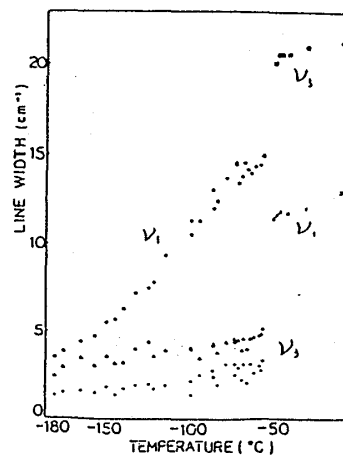


図 6

4 考 察

(1) 反強誘電相では、 AsO_4^{3-} の site symmetry は C_1 となった。一方、ADA の相転移の機構が KDP と同様の order-disorder 型ならば、常誘電相でも C_1 となることが予想されたが、今回の実験誤差の範囲では C_2 になった。この結果は、Ishibashi model²⁾により説明される。

(2) 反強誘電相で各 line 幅は、温度降下とともに著しく減少する。図6の line 幅の常誘

電相での温度変化を非調和振動による温度変化とみなすと、反強誘電相での温度変化に対する line 幅の急激な減少は、非調和振動による温度変化より傾きが大きい。実験結果から後者の温度変化を除いたものが、秩序度に関する温度変化と考えられる。このような line 幅の減少や peak 強度の増大は、徐々に起こっている。このことは、秩序度が 0 から $T < T_N$ ですぐ 1 になる Nagamiya model³⁾では不十分であることを示唆している。

- 1) Y. Tominaga, H. Urabe and M. Tokunaga: Solid State Commun. 48 (1983) 265.
- 2) Y. Ishibashi, S. Ohya and Y. Takagi: J. Phys. Soc. Jpn. 37 (1974) 1035.
- 3) T. Nagamiya: Prog. Theor. Phys. 7 (1952) 275.

10. 色素レーザー励起による格子振動のハイパーラマン散乱現象

渡 辺 賢 司

(序論)

ハイパーラマン散乱はラマン散乱と選択則が異なりラマン禁制な格子振動モードを調べるのに原理的にすぐれている。しかし、ハイパーラマン散乱はラマン散乱に比べ散乱効率が小さいためラマン散乱ほど普及していない。本研究は電子励起状態による共鳴効果を利用して、ハイパーラマン散乱効率の増加をはかるための基礎研究である。このような共鳴効果は単に感度向上の観点のみならず、電子格子相互作用に関する新しい知見をもたらす意味で重要である。具体的な研究目的は

- (I) 実験系の工夫をはかった上で発振波長可変の色素レーザー励起による格子振動のハイパーラマン散乱スペクトルが観測可能か、 SrTiO_3 結晶を例にとり実験的に調べる。
- (II) I で観測されたフォノンモードのいくつかについて、励起光子エネルギー $\hbar\omega$ の 2 倍を基礎吸収端に近づけて、散乱効率の励起光波長依存性を調べる。

(SrTiO_3 結晶について)

SrTiO_3 結晶はペロブスカイト構造をもち、対称中心をもつ全部で 7 つの光学規準振動モードのすべてがラマン禁制でハイパーラマン許容である。Nd:YAG レーザー励起による SrTiO_3 結晶のハイパーラマンスペクトルの一例を図 1 に示した。図の横軸は励起光振動数の 2 倍 $2\omega_i$ を基準としそこから散乱光の振動数シフトをあらわす。また図中 TO, LO はそれぞれ横波